

Claims Description**Microporous sheet material, method of making and articles made therewith.**

Patent Number: ☐ EP0105629, B1  
Publication date: 1984-04-18  
Inventor(s): SHIPMAN GENE H C O MINNESOTA M  
Applicant(s):: MINNESOTA MINING & MFG (US)  
Requested Patent: ☐ JP59064640  
Application Number: EP19830305161 19830906  
Priority Number (s): US19820416140 19820909  
IPC Classification: B29D27/00 ; C08J9/00 ; C08J5/18 ; B32B5/18  
EC Classification: B01D67/00H10B ; C08J5/18 ; C08J9/28 ; B29C55/00B ; C08J9/228 ; H01M2/14  
Equivalents: AU1892683, AU559696, BR8304887, CA1226112, DE3382722D, DE3382722T, HK1007708, JP1950923C, KR9205672, ☐ MX163312

**Abstract**

A method of making a microporous sheet is provided which comprises the steps of melt blending crystallizable thermoplastic polymer with a compound which is miscible with the thermoplastic polymer at the polymer melting temperature but immiscible on cooling below the polymer melting temperature, forming a sheet of the melt blend, cooling the sheet to a temperature at which the compound becomes immiscible with the polymer to cause phase separation to occur between the thermoplastic polymer and the compound to provide a sheet comprising a first phase comprising particles of thermoplastic polymer in a second phase of said compound, orienting the film in at least one direction to provide a network of interconnected micropores throughout the sheet. The microporous sheet comprises about 30 to 80 parts by weight crystallizable thermoplastic polymer and correspondingly about 70 to 20 parts by weight of the compound. The oriented sheet has a microporous structure characterized by a multiplicity of spaced randomly dispersed, equiaxed, non-uniform shaped, non-porous particles of the thermoplastic polymer which are coated with the compound. Adjacent thermoplastic particles within the sheet are connected to each other by a plurality of fibrils consisting of the thermoplastic polymer. The fibrils radiate in three dimensions from each particle. The compound may be removed from the sheet, e.g., by solvent extraction.



Data supplied from the esp@cenet database - I2

TOP**BEST AVAILABLE COPY**

ATTORNEY DOCKET NUMBER: 5868-027  
SERIAL NUMBER: To be assigned  
REFERENCE: AH

① 日本国特許庁 (JP)  
 ② 公開特許公報 (A)

③ 特許出願公開  
 昭59—64640

④ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 C 08 J 9/36

識別記号

庁内整理番号  
 6670—4 F

⑤ 公開 昭和59年(1984)4月12日

発明の数 9  
 審査請求 未請求

(全 15 頁)

⑥ 微孔質シート材料

⑦ 特 願 昭58—165846

⑧ 出 願 昭58(1983)9月8日

優先権主張 ⑨ 1982年9月9日 ⑩ 米国(US)  
 ⑪ 416140

⑫ 発 明 者 ジーン・ハーバート・シイツプ  
 マン  
 アメリカ合衆国ミネソタ州セン

ト・ポール3エム・センター  
 (番地なし)

⑬ 出 願 人 ミネソタ・マイニング・アンド  
 ・マニユファクチュアリング・  
 コンパニー  
 アメリカ合衆国ミネソタ州セン  
 ト・ポール3エム・センター  
 (番地なし)

⑭ 代 理 人 弁理士 浅村皓 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

微孔質シート材料

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 結晶性で熱可塑性ポリマーと或る化合物

(但し、該熱可塑性ポリマーの融解温度においては、該ポリマーはこの化合物と混和性であつて、それに溶解するが、該熱可塑性ポリマーの融解温度よりも低い温度においては、両者は不混和性であつて、該熱可塑性ポリマーの融解温度よりも低温に冷却すると、該熱可塑性ポリマーは該化合物から相分離を起こす)とを溶解ブレンドすることにより、前記の結晶性で熱可塑性のポリマー30～80重量部と、これに対応して前記化合物70～20重量部とからなる溶液を形成し、

(b) 前記の溶液ブレンド溶液からシートを形成し、

(c) 前記化合物が前記熱可塑性ポリマーと不混和性になる温度に前記シートを冷却して該化合物と該ポリマーとの間に相分離を起こさせ、そ

れにより、前記化合物からなる第2相中に前記熱可塑性ポリマーの粒子からなる第1相のアグリゲートが含まれたシートであつて、隣接する熱可塑性ポリマーの粒子がそれぞれ別個になつてはいるが、恒数個の連続領域を有している前記シートを得、そして

(d) 少なくとも一つの方向に該シートを延伸することにより、熱可塑性ポリマーの隣接粒子を互に分断させてそれらの間に相互に連結した微細孔の網状構造を得ると共に、前記の連続領域内の熱可塑性ポリマー物質の永久的細長化を行つてファイブ ril を形成する

ことを特徴とする、微孔質シートを製造する方法。

(2) 前記の熱可塑性ポリマーの融解温度よりも約50℃低い温度から該融解温度よりも高温ではあるが、該熱塑性ポリマー及び前記化合物の熱分解温度よりも低い温度までの範囲内の温度において、前記の溶解ブレンド溶液を形成する、特許請求の範囲(1)の方法。

(3) 前記シートを液体冷却剤中に浸漬することに

よつて前記の冷却を行う、特許請求の範囲(1)の方法。

(4) 前記シートをチルドキヤスティングホイール上に流延することによつて前記の冷却を行う、特許請求の範囲(1)の方法。

(5) 前記の延伸が二軸延伸である、特許請求の範囲(1)の方法。

(6) 前記の延伸により、前記シート of 元の長さの約10ないし約1,000%の長さの増加を該シートに生じさせる、特許請求の範囲(1)の方法。

(7) 前記化合物を除去する付加的な工程を含む、特許請求の範囲(1)の方法。

(8) 前記化合物が溶剤に可溶性であり、そして抽出によつて前記の除去を行う、特許請求の範囲(1)の方法。

(9) 前記化合物が揮発性であり、そして該化合物を揮発させることによつて前記の除去を行う、特許請求の範囲(1)の方法。

00 延伸ずみのシートを拘束状態において熱安定化温度に加熱することにより、前記シートの寸法

レート

からなる群から選ぶ、特許請求の範囲(1)の方法。

03 前記の結晶性で熱可塑性のポリマーが少なくとも70 kg/cm<sup>2</sup>の引張強度を有する、特許請求の範囲(1)の方法。

04 約30~80重量部の結晶性で熱可塑性のポリマーと、これに対応して約70~20重量部の或る化合物(但し、該熱可塑性ポリマーの融解温度においては、該熱可塑性ポリマーはこの化合物と混和性であつて、それに溶解するが、該融解温度よりも低い温度では両者は不混和性であり、そして該熱可塑性ポリマーの融解温度よりも低温に冷却すると、該熱可塑性ポリマーが該化合物から相分離を起こす)とからなる微孔質のシート材料であつて、該微孔質シートの内部構造が、該化合物によつて被覆された熱可塑性ポリマーの多数の、間隔を置いた、ランダムに分散した、形が均一でない、全方向同寸法の、非孔質粒子からなり、該シート全般に分散して被覆された隣接粒子が相互に分類されていることにより、相互連結の強固

安定化を行う付加的工程を含む、特許請求の範囲(1)の方法。

05 前記の微孔質シートを第2のシートに積層する付加的工程を含む、特許請求の範囲(1)、(5)、(6)及び04に記載の方法。

06 前記の熱可塑性ポリマー及び前記の化合物を、

(a) ポリプロピレンと鉱油、ジオクチルフタレート又はミネラルスピリット、

(b) ポリエチレンと鉱油又はミネラルスピリット、

(c) ポリプロピレン-ポリエチレンコポリマーと鉱油、

(d) ポリエチレンテレフタレートとジエチルフタレート、

(e) ポリカプロラクタムとトリエチレングリコール、

(f) ポリ非化ビニリデンとジブチルフタレート、

(g) ポリブレンテレフタレートとジエチルフタレート、及び

(h) ポリエステルコポリマーとジオクチルフタ

孔からなる網状構造が該シートに付与され、そして前記の熱可塑性ポリマーからなる被覆膜のフィブリルにより、前記の隣接した熱可塑性ポリマーの粒子が相互に連結されているものであることを特徴とする前記の微孔質シート材料。

09 結晶性で熱可塑性ポリマーが少なくとも70 kg/cm<sup>2</sup>の引張強度を有している、特許請求の範囲04のシート材料。

09 特許請求の範囲04の微孔質シート材料及び少なくとも1組の他のシート材料からなることを特徴とする積層構造物。

07 前記の熱可塑性ポリマー及び前記の化合物が、

(a) ポリプロピレンと鉱油、ジオクチルフタレート又はミネラルスピリット、

(b) ポリエチレンと鉱油又はミネラルスピリット、

(c) ポリプロピレン-ポリエチレンコポリマーと鉱油、

(d) ポリエチレンテレフタレートとジエチルフタレート、

- (e) ポリカプロラクタムとトリエチレングリコール、
- (f) ポリ弗化ビニリデンとジブチルフタレート、
- (g) ポリブチレンテレフタレートとジエチルフタレート、及び
- (h) ポリエステルコポリマーとジオクチルフタレート

からなる群から選ばれたものである、特許請求の範囲00の微孔質シート材料。

08 結晶性で熱可塑性のポリマーからなる微孔質シート材料であつて、該微孔質シート材料の内部構造が、該熱可塑性ポリマーの多数の、間隙を置いた、ランダムに布設された、形が均一でない、全方向同寸法の非孔質粒子からなり、そして該シート全般に亘つて隣接粒子が相互に分離されていることによつて、相互に連結された微細孔の網状構造を前記シートに付与すると共に、前記熱可塑性ポリマーからなる複数個のフィブリルによつて該隣接粒子が互に連結されていることを特徴とする前記の微孔質シート材料。

わち、数 $\mu\text{m}$ から最低約 $100\text{\AA}$ までである。このようなシートは、透明な原料で製造されていても、可視光線が表面及び内部構造によつて散乱されるため、一般に不透明である。

微孔質の膜又はフィルムは、巾広い用途、例えば固形物の濾過、コロイド物質の膜外濾過、電気化学的電池の拡散防止バリアーもしくはセパレーター、又は合成皮革の製造もしくは布ラミネートに利用されてきた。皮や布として用いる場合、例えば合成皮革靴、レインコート、外とう、テントのごときキャンプ用具その他に用いるためには、水蒸気を透過させるものでなくてはならないことはいふまでもない。微孔質のフィルム又は膜は、抗生物質、ビール、油、細菌学的な肉汁培養液の濾過精製、ならびに空気、微生物試料、静脈内注入液、ワクチンその他の分析にしばしば用いられる。また微孔質の膜又はフィルムは、外科的処置用の当て布や包帯の製造に、あるいは他の流体透過性の医学的用途にも利用される。微孔質の膜又はフィルムを他の物品に積層し、特定の利用価値

09 特許請求の範囲08のシート材料及び少なくとも1種の他のシート材料からなることを特徴とする積層構造物。

04 微孔質シート材料を浸染剤で浸染する付加的工程を含む、特許請求の範囲(1)及び(7)の方法。

02 得られた微孔質シート材料を被覆する付加的工程を含む、特許請求の範囲(1)及び(7)の方法。

02 前記の微細孔を少なくとも一部充填する付加的物質が含まれている、特許請求の範囲00及び08の微孔質シート材料。

04 被覆材料で被覆された、特許請求の範囲00及び08の微孔質シート材料。

02 前記被覆材料が蒸着金属である、特許請求の範囲04の被覆された微孔質シート材料。

### 3. 説明の詳細な説明

本説明は微孔質シート材料、その製造方法及びそれから得られた製品に関する。

微孔質のフィルム又は膜は、流体がそれを通過して流動しうる構造を有している。有効孔径は、流動分子の平均自由通断の少なくとも数倍、すな

を有する積層物を製造することもできる。このような積層物は、微孔質の層と外殻層とを含むことにより、特に有用な衣袋材料を提供することができる。微孔質フィルム又は膜は、これをテープの芯地として用いることにより、流体透過性の鋼絲用包帯又はヘヤーセフトテープのごとき製品を提供することもできる。

微孔質のフィルム又は膜を製造する方法は限られたものでなく、むしろこの種の製品を製造するには多種多様な方法がある。微孔質のフィルム又は膜を得るのに普通用いられる方法は、下記の引例に記載されている：

1980年2月6日付で公告された英特許出願GB 2,026,381Aには、多孔質な表面を有する膜の製造法が開示されている。該方法によれば、ポリマーと液体成分とをブレンドし、液体アグリゲート状態において混和性の領域と混和性に欠ける領域とを有する二成分二相系を形成し、前者の状態のブレンドからシートを形成し、このシートを液体成分の浴中に流しこみ、そして液体成分

を除去して多孔質にする。得られる非延伸多孔質シートは、比較的低い引張り強度を有する。

米国特許第 3,953,566 号、第 3,962,153 号、第 4,096,227 号、第 4,110,392 号、第 4,187,390 号及び第 4,194,041 号を包含する、W.L. ゴア・アンド・アソシエーツ社 (W.L. Gore and Associates, Inc.) を願出人とする種々の特許明細書に多孔質の製品の製造法が記載されているが、それによると、熱可塑性のポリマーではないポリテトラフルオロエチレン (PTFE) をもつばらを用いて微孔質のシートを形成しており、これらのシートはファイブリンによつて連結されたポリマーの結節 (node) によつて特徴づけられている。この種の製品は、PTFE と潤滑剤とで構成されたペーストを押出し、潤滑剤を除去し、そして得られた生成物の延伸及びアニールを行うことによつて製造される。得られる生成物は、PTFE の焼結され、延伸された多孔質フィルムである。

モンサント社 (Monsanto Company) を願出人

て得られたフィルムを次に熱硬化させている。この種のフィルムにおいては、特定の調孔寸法に常時均一にファイブリン化するわけにはいかないため、制御された多孔度が一般に得られない。

米国特許の中には、不混和性で抽出可能な微粒物質、例えば澱粉、塩等をポリマー中にブレンドし、シートを形成し、そしてポリマーシートから微粒物質を抽出して微孔質のポリマーフィルムを製造することを開示しているものがある。米国特許第 3,214,501 号及び第 3,640,829 号がその例である。米国特許第 3,870,593 号明細書には、不混和性、非抽出可能性の充填剤をポリマー中にブレンドし、このブレンドからシートを形成し、そしてシートを延伸することにより、充填剤粒子の部位に源を発する細孔を形成して微孔質のポリマーシートを製造することが開示されている。

本発明による微孔質シート材料は、下記の新工程によつて製造される：

(a) 溶液ブレンドを行なうことにより、結晶性

とする米国特許第 3,201,364 号明細書には、ポリプロピレン及び鉱油の単一層ブレンドからなる、非延伸、非孔質の包装用フィルムの製造方法が開示されている。

米国特許第 4,100,238 号及び

第 4,197,148 号各明細書には、二成分系ブレンドを押出し、一方の分散した成分を溶剤抽出し、そして得られた抽出済みフィルムを延伸して所望の多孔性を得る、微孔質フィルムの製造法が記載されている。このブレンドは、ポリマーと抽出可能な不混和性の物質とで構成される。抽出可能なポリマー相を除去してからフィルムを延伸すれば、多孔質のフィルムが得られることになる。

セラニーズ社 (Celanese Corp.) を願出人とする米国特許第 3,679,540 号明細書は、微孔質ポリマーフィルムの製造法を開示している。該方法によれば、フィルム破壊によつて多孔質の表面領域が形成されるまで弾性ポリマーフィルムを常温延伸し、ファイブリン及び細孔又は開放気孔が形成されるまで常温延伸フィルムを熱延伸し、そし

て熱可塑性のポリマー 30～80 重量部と、これに対応して或る化合物 70～20 重量部からなる溶液を形成する（但し、該熱可塑性ポリマーの融解温度においては、該熱可塑性ポリマーが該化合物と混和性であつて、それに溶解するが、該熱可塑性ポリマーの融解温度よりも低い温度では両者は不混和性であり、そして該熱可塑性のポリマーの融解温度よりも低温に冷却すると、該熱可塑性ポリマーは該化合物から相分離を起こすものとする）；

(b) この溶液ブレンド溶液からシートを形成する；

(c) 前記化合物が前記熱可塑性ポリマーと不混和性になる温度に上記のシートを冷却して化合物と熱可塑性ポリマーとの間に相分離を起こさせ、それにより、該化合物からなる第 2 相中に前記熱可塑性ポリマーの粒子からなる第 1 相のアグリゲートが含まれたシートであつて、隣接する熱可塑性ポリマーの粒子がそれぞれ別個になつてはいるが、微粒相の連続帯を有する前記

シートを得る；そして

(d) 少なくとも一つの方向に前記シートを延伸することにより、熱可塑性のポリマーの隣接粒子を互に分離させてそれらの間に相互に連結した微細孔の網状構造を得ると共に、前記の連続帯域内の熱可塑性ポリマーの永久的細長化を行う。

例えば溶剤抽出によつて、シートから前記化合物を除去することができる。

形成されたシートは、延伸処理されるまでは中実で、一般に透明なシートであつて、添加化合物の第2相中に分散した熱可塑性ポリマー粒子の第1相のアグリゲートを含んでいる。該粒子は、ポリマーの板晶、球晶及び球晶のアグリゲートであるといつて差支なく、粒子の間の空間は添加化合物によつて占められている。ポリマーの隣接粒子は、それぞれ別個になつているが、複数個の連続帯域を有している。すなわち、一般にポリマー粒子は化合物によつて間隙又は被覆されているが、完全に間隙又は被覆されてはいない。隣接するポ

リマー粒子の間には、相分離が起きなかつた接触帯域があり、このような帯域においては、一つの粒子から次の隣接粒子へかけてのポリマーの連続体が存在する。

延伸処理を行うと、ポリマー粒子が引離され、連続帯域中のポリマーが永久的に細長化され、それによつてファイブリルが形成され、そして微細な空隙が被覆された粒子の間に形成され、相互に連結された微細孔の網状構造が生じ、それによつてシートは永久に半透明となる。延伸の程度、添加化合物の%、溶融-冷却条件、化合物除去及び熱安定化手法を要えることにより、微細孔の寸法を容易に調節することができる。延伸によつてマイクロファイブリルの大部分は破壊されることなしに、弾性限界を超えて永久的に延伸されるので、延伸力をゆるめても元の位置に弾力的に復帰することはない。本明細書で用いる「延伸」とは、シートの永久歪又は伸びが得られるような、弾性限界を超えた伸長を意味する。これとは対照的に、本願受人による米国特許第4,206,980号明細書に

は、可逆的に透明-半透明になることを特徴とするフィルムを得るために、弾性限界を超えて延伸されることのないファイブリルを含む、同じようなフィルムが開示されている。

本発明のシートは、前記の化合物で被覆され、そしてファイブリルで連結された、熱可塑性ポリマーの多数の、間隙を隔いた（すなわち、互に隣接された）、ランダムに分散した、形が均一でない、全方向同寸法（equiaxed）の非孔質粒子によつて特徴づけられる微孔質の構造を有している。（全方向同寸法というのは、すべての方向にはは同一の寸法を有することを意味する言葉である。）

本発明の微孔質シート材料の製造に好適な結晶性のポリマーは、周知であつて市販品として容易に入手できる。制御された条件下に結晶性ポリマーの溶融物を冷却すると、幾何学的に規則正しい整然とした化学構造のものが形成される。本発明に好ましい結晶性ポリマーは、高度の結晶性と少なくとも約70 kg/cm<sup>2</sup> (1000 psi) の引張強度とを有する。

適当な結晶性ポリマーの例には、ポリオレフィンのごとき付加ポリマー及びポリエステルやポリアミドのごとき縮合ポリマーが包含される。有用なポリオレフィンには、エチレンやプロピレンのポリマーであるのが好ましいが、イソブチレン、1-オクテン、スチレン、イソプレン等のポリマー、取合した際に、結晶性のセグメントと無定形のセグメントとを含むような、2種又はそれ以上のオレフィンのコポリマー、ならびにこのようなポリマーの立体特異性改質ポリマーの混合物、例えば、アイソタクチックポリプロピレンとアタクチックポリプロピレン、アイソタクチックポリスチレンとアタクチックポリプロピレンの各混合物であつてもよい。有用なポリエステルにはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリヘキサメチレンスチレート及びポリエステルコポリマーが包含される。有用なポリアミドにはポリヘキサメチレンアジピンアミド、ポリヘキサメチレンセバシンアミド及びポリカプロラクタムが包含される。

他の有用なポリマーはポリ弗化ビニリデンである。

本発明の微孔質シート材料を製造するために結晶性ポリマーとブレンドするのに適した化合物は、室温で液体又は固体であり、そして結晶性ポリマーの融解温度、又はその付近において、該結晶性ポリマーが化合物中に溶解して溶液を形成するが、冷却によつて両者は不混和性となり、結晶性ポリマーの融解温度よりも低温に冷却すると、該化合物から結晶性ポリマーが相分離を起こすような化合物である。これらの化合物は、大気圧下の沸点が少なくとも結晶性ポリマーの融解温度程度に高いものであるのが望ましい。大気圧よりも高い圧力を用い、化合物の沸点を少なくとも結晶性ポリマーの融解温度程度に高くできる場合には、前記のものよりも低い沸点の化合物を用いることができる。一般に、好適な化合物は、結晶性ポリマーの溶解度パラメーター及び水素結合パラメーターの値のほんの致単位以内の前記パラメーターを有している。

本発明の微孔質シート材料の製造に有用な、結

本発明の微孔質シート材料は、結晶性ポリマー及びブレンド化合物からなる溶融ブレンド溶液の層を流延し、そして個々のポリマーに応じて適切な冷却速度が得られるような、結晶性ポリマーの融解温度よりも約90℃ないし225℃低いことが好ましい適温の冷却浴中で前記の層を冷却することによつて製造される。(例えば、176℃の融点を有するポリプロピレンであれば、約40℃ないし60℃の冷却温度を用いる。)特定のポリマー-ブレンド化合物系の相分離が最速に達成される適温範囲をきめるためには、多少の実験が必要となるであろうが、本明細書の記載に照らし、その程度のことは当業者にとつてたやすいことであろう。

本発明のフィルム製造の成否は、冷却速度にかかっている。冷却中、結晶性ポリマーの融解温度に達するまでは溶融ブレンド溶液から溶が除去され、そしてポリマーの固化及び相分離を開始させる。結晶性ポリマーの融点よりも約225℃をこえて低い冷却温度は、溶融物の急激すぎる冷却

結晶性ポリマーとブレンド化合物とのブレンドのいくつかの例には、ポリプロピレンと鉱油、ジオクチルフタレート又はミネラルスピリット、ポリプロピレン-ポリエチレンコポリマーと鉱油、ポリエチレンと鉱油又はミネラルスピリット、ポリエチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレートとジエチルフタレート、ポリエステルエラストマーとジオクチルフタレート、ナイロン6(ポリカプロラクタム)とトリエチレングリコール、ならびにポリ弗化ビニリデンとジブチルフタレートとの組合せが含まれる。

溶融物は、30〜80重量部の結晶性で熱可塑性のポリマーと、これに対応して70〜20重量部のブレンド化合物とを混合し、この混合物を少なくとも結晶性ポリマーの融点に加熱することによつて製造される。溶融物の取扱いとその流延処理とを容易にするため、結晶性ポリマーの融点よりも25℃ないし約100℃高い温度に加熱することにより、溶融ブレンド溶液の形成を開始すると好都合である。

の原因となり、単一層フィルムを生じることになる。このような単一相フィルムは、強度で透明であるが(従来技術の教示のごとく)、延伸によつて均一な微孔質にすることが実質的に不可能である。結晶性ポリマーの融点よりも約90℃未満の低さである温度での冷却は、結晶性ポリマーの緩慢すぎる相分離(結晶化)を許容し、大形の球晶が形成する原因となり、そのため得られるフィルムは強度に欠ける結果となる。前記のごとき適正な冷却速度を達成するには、厚すぎる、すなわち、1,000  $\mu\text{m}$  よりも厚いフィルム流延も結晶化を遅延させすぎる原因となる。

以下、図面を参照しながら本発明をさらに詳しく説明する。

一般に第1図に示すごとく、結晶性ポリマーとブレンド化合物との混合物を押出機10のホッパー12の中へ供給し、押出機を通る間に混合物を、好ましくはそれぞれ三つの帯域14, 15, 16で逐次温度を高めながら加熱して押出機出口17に送り、さらに25〜1,000  $\mu\text{m}$ のスリット幅間

を有するスロットダイ19へ送りこむことによつて溶融ブレンド溶液を得る。結晶性のポリマーを押出機のホッパー内に供給し、そしてブレンド化合物を適当な装置13により、ホッパーと押出機出口17との中間の押出機本体に設けた入口11から押出機へ送りこむのが望ましい。また、押出機出口17とスロットダイ19との間の静的ミキサー18のような、適当な混合装置を用いることも好ましい。押出機、それに静的ミキサーを用いた場合には、該ミキサーを通過する間にポリマーとブレンド化合物との混合物は、結晶性ポリマーの融点に、又はそれよりも少なくとも約25℃高い温度(但し、ポリマーの熱分解温度よりは低い温度)に加熱され、そして混合されて溶融ブレンド溶液を形成する。該溶液は、層25としてスロットダイ19を通つて液体冷却浴20の中へ押出される。該冷却浴は、適当な冷却剤、例えば水を用いることにより、結晶性ポリマーの融解温度よりも低い温度に保つておく。例えばナイロンやポリエステルを用いた場合にシートの相分凝を得る

との両方の延伸が得られるような任意の装置によつて達成することができる。均一であつて制御された多孔度を得るためには、延伸は均一でなくてはならない。一つの方向の延伸は、横方向においてフィルムが狭くなる、又は「くびれを生じる」(neck)原因となるので、例えば50%の伸びが得られる延伸により、フィルムの表面積が50%増加することにはならない。

延伸の終わつた微孔質シート材料を熱安定化温度の下で拘束(restrained)状態に保ちながら加熱する周知の慣用方法により、本発明のシート材料の寸法安定化を行うのが望ましい。

第2～6図の顕微鏡写真から判るとおり、本発明の微細孔シート材料は、熱可塑性ポリマーのランダムに分散した、全方向同寸法の、形状不整の非孔質粒子で構成されている。顕微鏡写真2～6を撮影する前に、ブレンド化合物がすでに除去されていたことに注目すべきである。粒子と粒子とは相互に空間を隔て、それらの間に網状構造ができています。第5図に詳しく示す通り、各粒子から

ためには、溶液をダイに送りこむ前に、押出機の中でポリマーの融点よりも50℃程度低い温度に溶液を冷却しておく必要がある。冷却の終わつたフィルムは、冷却浴20から傾斜方向延伸機21、横方向延伸機22、そしてさらに巻取りローラー23へ導かれる。二方向における延伸は、もちろん、所望の場合にのみ行われる処置である。

本発明のフィルムは、原料の結晶性ポリマーの引張り強度及び延伸の程度にもよるが、少なくとも約10 kg/cm<sup>2</sup>の引張り強度を有し、50 kg/cm<sup>2</sup>又はそれ以上の引張り強度を有する場合の方が多い。

微細孔がフィルム内に永久的に作られるまで、典型的には、約10%の長さの増加(伸び)が少なくとも得られるように延伸することによつてフィルムを微孔質にする。約1.0%ないし約1,000%の伸びが得られる延伸が典型的である。実際に必要な延伸量は、個々のフィルムの組成及び所望の多孔度によつてきまる。延伸は、少なくとも一つの方向の延伸が得られ、そして該方向と横方向

次の隣接粒子へ放射状に伸びるファイブリンによつて粒子は互に連結されている。顕微鏡写真2～5の若干の粒子の表面に見える多孔質構造は、粒子が多孔質であることを示すものではなく、内部構造を結露するためにシート材料を破壊した際に、粒子の方へ収縮しようとしたファイブリンの残液を示すものである。

微孔質シートからブレンド化合物を除去することにより、ポリマー性物質それ自体で形成された独特の微孔質シート材料が得られる。除去は溶剤抽出、揮発又は他の任意の適当な方法で行うことができる。ブレンド化合物がいったん除去されたならば、得られた微孔質シートを種々の物質で浸染(imbibe)することにより、種々の特定機能を任意に付与して特殊の製品を得ることができる。例えば浸染剤は液体、溶剤溶液、溶剤分散液又は固体であつてよい。このような浸染剤は、数多くの公知の方法のうちの任意の方法を用いて浸染させることができ、微孔質シートの多孔質構造の内部に該物質が沁入する結果となる。浸染剤の中に



は、微孔質シートの内部に単に物理的に置かれるだけのものもある。若干の場合には、2種又はそれ以上の反応性の成分を浸染剤として用い、微孔シート構造の内部で反応させることもできる。浸染剤の例には、医薬品、香料、防腐防止剤、界面活性剤、農薬、及び活性炭や顔料のような固体の微粒子物質が包含される。或る物質、例えば防腐防止剤や界面活性剤は、ブレンド化合物を除去しなくても浸染させることができる。

ブレンド化合物を除去する前でも、又は除去した後でも、種々の公知の被覆法又は沈積法うちの任意のものを用い、種々の組成物のうちの任意のものを微孔質シート材料の上に沈積させて該シートをさらに変性することができる。例えば、微孔質シート材料に蒸着法もしくはスパッター法で金属を被覆し、又は接剤、水性もしくは溶剤系の塗料もしくは染料を塗装することもできる。塗装は、ローラー塗装、吹付け塗装、浸漬塗装その他の公知の塗装法を包含する慣用の塗装技法で行うことができる。

#### 実 施 例

以下例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。例中の部は、特記しないかぎりすべて重量による。

##### 例 1

水冷却タンク上に10.16cm×0.076cmのスリット隙間を有するシート押出しダイを具えた2.5cmの押出機のホッパー内に、0.903g/ccの密度、0.8のメルトフローインデックス及び176℃の融点を有する結晶性ポリプロピレン〔ハーキュレス社(Hercules, Inc.) から「プロファックス」(Profax) タイプ6723の商品名で市販のもの〕を送りこんだ。このポリプロピレンを押出機に供給し、押出機を60cc/分の処理速度で操作し、得られたポリプロピレンシートを7.6m/分の速度で回収した。70重量%のポリプロピレンと30重量%の軟油とのブレンドが得られるような割合で、200℃の融点及び38℃で360〜390の標準セイボルト粘度(約80cc)を有する軟油〔プラウ社(Plough, Inc.) から市販の商標「ヌジョール」(NuJol)〕を射出注

本発明の微孔質シート材料を種々の他の構造体のうちの任意のもの、例えば他のシート材料に積層し、本発明の微孔質シート材料が含まれている複合構造体を得ることができる。積層は従来技法によつて行うことができる。

本発明の微孔質シート材料は、微孔質の構造が役立つ種々の用途に用いられる。それらはコロイド物質の膜外漏適用に利用できるし、電気化学的電池の拡散防止バリアー又はセパレーターとしても利用できる。これらのシート材料を他の材料に積層し、積層物を多くの用途、例えばレインコートその他の外とう類、テントや寝袋のようなキャンプ用品の製造に利用することもできる。微孔質シート材料は、抗生物質、ビール、油、細菌学的肉汁培養液の精製及び空気分析用の試料収集や微生物膜本取換用の濾材としても利用できる。外科的処置用のあて布、包帯をはじめ他の医学的用途にもこれらのシート材料を使用することができる。微孔質シートの他の多くの用途は文献に記載されている。

入口から抽出機に送り込んだ。透明なフィルムとして混合物を49℃に保たれた水冷却浴中に流延し、延分7.6mの速度で冷却フィルムを製造した。押出機及びシートダイ内の溶融物は、押出し中約245℃に保たれた。得られたフィルムを次に溶媒で機械方向に延伸し、程度を異にする伸び率を得た。ASTM D-726-58、方法Aに従い、ガーリー(Gurley) 密度計を用いて50ccの空気がフィルムを通り抜ける時間(秒)を測定して各フィルムの多孔度を求めた。多孔度の測定結果を表Iに示す。

##### 例 2

ポリプロピレン80%と軟油20%(例1におけると同じポリマー及び軟油)からなるブレンドを、例1に記載したように49℃に保たれた水浴中に押出し、溶融物温度及びフィルム押出しダイを245℃に保ちながら7.6m/分の速度で回収した。延伸対多孔度の測定結果を表Iに示す。

##### 例 3

冷却浴を60℃に保つてフィルムを生成した以

外は例1に記載した系を用い、例2に記載したようにブレンドの押出しを行つた。フィルムを試験結果を表Iに示す。

#### 例 4

例1に記載の条件に従い、60:40のポリプロピレン: 鉱油のブレンドを製造して延伸したが、10%よりも少ない長さ方向の延伸でフィルムが破壊したところをみると、この配合は不適当であると認められた。未延伸フィルムの集結度(Integrity)は劣り、触むるとはろほろに砕けた。

#### 例 5

例1に記載したごとく(但し、フィルム押出しダイを260℃に保ち)、70:30のポリプロピレン: 鉱油のブレンドを40℃の冷却浴中に押出した。フィルムを延伸し、その多孔度を測定した。結果を表Iに示す。

#### 例 6

フィルム押出しダイを275℃に加熱した以外は例5の実験を繰返し、そして水浴を40℃に保つた。得られたフィルムを延伸し、多孔度を調べ

を長さ方向ラインに50%延伸したうえ回収した。得られたフィルムが延伸機内にある間にさらに横方向に延伸し、その多孔度を測定し、結果を例8として表Iに示す。

次にフィルムを拘束状態でトルエンで洗つて鉱油を除去し、風乾してからその多孔度を測定した。結果を表Iに例8aとして示す。

例8aのフィルムを93℃で10分間ヒートアニールしてから冷却後空気透過率を測定した。結果を例8bとして表Iに示す。

例8bに記載したフィルムを縦方向に約30%延伸し、多孔度を測定した。結果を例8cとして表Iに示す。

#### 例 9

70部のポリエチレン-ポリプロピレンコポリマー〔商品名「シェル」コポリ(“Shell”copoly) P6313〕と30部の例1に記載の鉱油との溶融ブレンドから同じ条件下でフィルムを製造した。得られた透明フィルムを延伸機にかけて長さ方向に50%延伸し、周囲温度で拘束下にトルエンで

た。結果を表Iに示す。

#### 例 7

例6の実験を繰返した。35%に延伸した後の多孔度を測定した。35%延伸フィルムを次に拘束し、オープン中107℃で5分間ヒートセットし、次にその多孔度を測定した。107℃のオープン中でさらに5分間このフィルムを拘束してから再度多孔度を測定した。次いで拘束したままトルエンでフィルムを洗浄して鉱油を除去し、107℃のオープン中で乾燥してから再度その多孔度を測定した。各測定の結果を表Iに例7、7a、7b及び7cとしてそれぞれ示す。

#### 例 8

0.946 g/ccの密度及び3.0のメルトフローインデックスを有する高密度ポリエチレン〔フィリップス・ペトロリウム社(Phillips Petroleum Co.) から市販されている商品名「マーレックス」(Marlex) 6030〕と鉱油(「ヌジヨール」)との60:40ブレンドを例1に記載したと同じように押出してフィルムを生成し、このフィルム

洗浄し、そして107℃で10分間のヒートセットを施した。延伸、溶剤洗浄及びアニール処理を行う前の多孔度は高すぎて測定できなかった。この処理が終わつた後の多孔度は415.8秒であつた。

#### 例 10

開口ジャーからの水蒸気の蒸発率または透過率と、ジャーの開口部の上を各供試試料で覆つたときのそれとを比較することにより、例1、2、5、6及び8cの微孔質フィルムの水蒸気透過率を試験した。開口ジャーは、100%の湿気透過率を有するものと考え、そして各フィルム試料の相対的透過率を開口ジャーの透過率と比較する。周囲条件、すなわち、相対湿度50%における約21℃を用いた。結果を表IIに示す。セラニーズ社から商標「セルガード」(Celgard)で市販されている2種類の微孔質フィルムの水蒸気透過率を調べたが、その結果も表IIに示してある。

#### 例 11

長さのラインに50%延伸し、そして幅方向の

ラインに50%延伸した以外は、例1に記載したようにフィルムを製造した。このフィルムの多孔度、例10におけるとき水分透過率を鉱油を除去しない場合と、例11aとしての鉱油をトルエンで洗って除去した場合とについて測定した。結果は次のとおりである：

例番号	水蒸気透過率 ( $g/m^2/24時$ )	水蒸気透過率 (%)	多孔度 (50ccの空気が透過する秒)
11	1102.8	76	48.1
11a	1131.8	78	25.8

#### 例 12

溶融温度を260℃とし、水冷却温度を60℃に保った以外は例1と同じ方法で、ポリプロピレン：ジオクチルフタレート70：30ブレンドを押出してフィルムを形成した。このフィルムを延伸機の中で長さ方向に65%延伸したところ、1155.3秒の空気多孔度 (air porosity) を有していることが認められた。

上記の延伸済みフィルムをメチルエチルケトン

約75%に相当する多孔質構造を有し、他の側及び残りの厚さ25%は、溶融又は圧縮された構造であつた。フィルムのこの溶融又は密閉面は、フィルム押出しダイから出たときにキヤスティングホイールに接触した方の面である。フィルムの多孔質の側はフェルトペンで印をつけることができたが、なめらかな裏面の方は印をつけにくく、なめらかな面に印をつけても、その印はこするとぼやけるか、又は容易に拭きとることができた。このような性状を有するフィルムは、印が付きにくいようにするための保護フィルムもしくはテープとして利用することができるし、又はフィルムを裏返して、印をつけやすいものとして反対側を利用することもできる。

#### 例 14

ベーカー パーキンス (Baker Perkins) 二軸スクリュー配合機を用い、ポリエステルコポリマー〔商標「ハイトレル」(Hytrel) 6346として市販のもの〕とジオクチルフタレートとの70：30ブレンドのペレット化を行つた。〔「ハイトレル」

溶剤で洗ってジオクチルフタレートを除いてから風乾した。生成フィルムの空気多孔度は840.4秒であつた。

上記のフィルムを拘束下に107℃で10分間アニールした後の空気多孔度は713.9秒であることが認められた。

#### 例 13

30℃に保たれたキヤスティングホイール上に溶融ブレンドを流延した以外は、例1に記載したポリプロピレン：鉱油の70：30ブレンドから融例に記載したようなシートを形成した。得られた透明フィルムを長さ方向のラインに50%延伸して不透明フィルムとなし、空気多孔度及び湿気透過率を測定した。このフィルムは見掛け空気多孔度を有しておらず、そして水蒸気透過率は330 $g/m^2/24時$ 、すなわち、23%であつた。このフィルムは特異の物理的構造を有し、フィルムの両面及びフィルム全般に亘つて開口又は多孔質の構造を有する前記諸例のフィルムとは異質のものであつた。このフィルムは、片側にのみその厚さの

は、E.I. デュポン社 (E.I. DuPont Co.) 製の短鎖ジオールテレフタレートと長鎖ポリエステルジオールテレフタレートとのポリエステルエラストマー性ブロックコポリマーの商品名である。) ジオクチルフタレートを系内に別途射出供給しなかつたこと、溶融温度を274℃に保つたこと、及び水冷却浴を55℃に保つたこと以外は例1に記載したごとくペレットの押出しを行つた。得られた透明フィルムを長さ方向の延伸機により40%延伸した。延伸済みのフィルムをメチルエチルケトン溶剤で洗滌してジオクチルフタレートを除去し、乾燥後その空気多孔度を測定した。空気多孔度は15350秒であつた。フィルムを40%二軸延伸した後の多孔度は7255秒であることが認められた。

#### 例 15

トリエチレングリコールを押出し機バレル内に注入しながら、2.5cmの押出し口を用いてナイロン6〔フォスター：グラント社 (Foster Grant Co.) から「フォスタ」(FOSTA) #471の商標

で市販のもの)を押出し、ナイロン6:トリエチレングリコールの60:40ブレンドを得た。このブレンドを220℃に加熱された、10.16 cm × 0.076 cmのスリット隙間を有するシート押出しダイから、44℃に保たれた水冷却浴中に毎分5.2 mの速度で流延した。ブレンドの押出し溶融温度は220℃に保たれた。フィルムは通常透明フィルムとして流延されたが、冷却浴中でトリエチレングリコールの若干が水で除去されると、乾燥後のフィルムはわずかに不透明な外観を呈した。グリコールが無くなると、フィルムは完全に不透明になった。乾燥フィルムを長さ方向に30%延伸し、空気多孔度を測定したところ350秒であることが判った。

#### 例 16

例8に記載のブレンドからフィルムを製造し、延伸機で長さ方向に35%延伸したところ、848.1秒の多孔度となつた。拘束状態のフィルムをイソプロパノール中で溶剤洗浄して油を除去してから風乾したところ、130.3秒の多孔度を

10.16 cm × 0.06 cmのスリット隙間を有するシート押出しダイから48℃に保たれた水冷却浴中に126.7℃の溶融温度(結晶の融点よりも約10℃低減)で流延し、毎分7.6 mの速度で回収した。得られた透明フィルムを長さ方向に25%延伸し、イソプロピルアルコールによる溶剤抽出を行つて鉱油を除去し、595秒の多孔度を有する微孔質フィルムを製造した。この微孔質フィルムを横方向に25%延伸し、その多孔度が193秒であることを認めた。93.3℃で5分間熱処理した後の多孔度は192秒であつた。

#### 例 18

ポリプロピレン(0.90 g/ccの密度及び12.0のメルトフローインデックスを有する、商標「プロファックス」6330として市販のもの): 鉱油(「ヌジヨール」)の65:35ブレンドを押出し機の中で溶融混合し、45℃に保たれた水冷却浴中に、その結晶融点よりも約16℃低減の164℃の溶融温度において、10.06 cm × 0.06 cmのスリット隙間を有するシート押出しダイから

有することが認められた。延伸機内でフィルムを5分間93.3℃に加熱した後の空気多孔度は71.8秒であつた。次にフィルムを横方向に30%延伸したところ、34秒の多孔度を有することが認められた。

上記のようにして新たに製造した同じようなフィルムをイソプロピルアルコール中で洗浄し、風乾した後の多孔度を測定したところ835.7秒であつた。フィルムを長さ方向に35%延伸した後の多孔度は211.4秒であつた。延伸済みフィルムを93.3℃で5分間熱処理した後の多孔度は111.8秒であつた。横方向に30%延伸した同じフィルムの多孔度は32.3秒であつた。

#### 例 17

0.955の密度及び11.0のメルトフローインデックスを有する、アトランチック・リッチフィールド社(Atlantic Richfield Co.)から商標「アルコ」(Arco) 8590として販売されている高密度ポリエチレンと鉱油「ヌジヨール」との60:40ブレンドを押出し機の中で溶融混合し、

流延し、そして毎分7.3 mの割合で回収した。得られた透明フィルムを横方向に30%延伸し、イソプロピルアルコールで鉱油を洗い流すことによつて1170秒の多孔度を有する微孔質フィルムを得た。

#### 例 19

押出しオリフィスが10.16 cm × 0.06 cmであつたことと溶融温度が結晶融点よりも約50℃低い215℃であつたこと以外は例1に記載の装置を用い、0.6の固有粘度及び1.37 g/ccの密度を有するポリエチレンテレフタレートとジエチルフタレートとの55:45ブレンドを溶融ブレンドして押出した。水冷却浴を40℃に保ち、そして3.66 m/分でフィルムを回収した。得られた透明フィルムを問題条件下において長さ方向に20%延伸し、そして横方向にも20%延伸した後、イソプロピルアルコール中でジエチルフタレートを洗い流し、乾燥後の多孔度を測定したところ767.5秒であつた。

#### 例 20

ポリブチレンテレフタレート〔イーストマン・ケミカル社 (Eastman Chemical Co.) から商標「テナイト」(Tenite) 6-P4Dとして市販のもの〕とジエチルフタレートとの70:30ブレンドを押出し機内で溶融混合し、60℃に保たれた水冷却浴中に、その結晶融点に近い224℃の溶融温度において、10.16cm×0.06cmのスリット隙間を有するシート押出しダイから流延し、6.7m/分の割合で回収した。得られた透明フィルムを周囲条件下において長さ及び横方向各20%に延伸し、トルエン中で洗浄してジエチルフタレートを除去した。得られた微孔質フィルムは2.735秒の多孔度を有していた。

## 例 21

密度0.955及びメルトフローインデックス11.0の高密度ポリエチレン(「アルコ」8590の商標で市販のもの)：鉱油(「ヌジョール」)の30:70のブレンドを254℃の押出し機内で溶融混合し、54℃に保たれた冷却水中に、シート押出しダイの10.16cm×0.06cmのスリッ

トから流延し、7.62m/分の割合で回収した。得られた透明フィルムをトルエンで洗って鉱油を除き、機械方向に35%、横方向に25%のフィルム延伸を行った。得られた延伸ずみの微孔質フィルムの多孔度は4.8秒であつた。

## 例 22

ポリ弗化ビニリデン〔ペンワルト・ケミカルズ社 (Pennwalt Chemicals Co.) から「カイナール」(Kynar) 740の商品名で販売されている、1.75g/ccの密度を有するもの〕とジブチルフタレートとの60:30ブレンドを250℃の二軸スクリー式押出し機の中で溶融混合し、0.06cm×15.24cmのスリットを有する260℃のシート押出しダイから32℃の水浴中に流延してフィルムを製造し、このフィルムを毎分7.62mの割合で回収した。得られた透明フィルムを1,1,1-トリクロロエタンで洗浄し、各方向に10%の二軸延伸を行い、そしてその空気多孔度を測定したところ1.099秒であることが認められた。水蒸気透過率は25%であつた。

表 I

長さの増加 例		多孔度 ( 5 0 cc の空気を通過させる秒数 )													
( % )	%	1	2	3	4	5	6	7	7a	7b	7c	8	8a	8b	8c
0		*													
5.															
10.		3760.0				638.3	508.7	472.1							
15.															
20.															
25.		710.2		814.5		128.9	73.2	68.8							
30.		572.4				73.6									
35.		499.5				60.4	41.5	35.4	21.7	21.6	15.8				
40.		451.2		475.1		54.3	36.2								
45.		421.4				50.5	32.0					471.7			
50.		398.2		411.2		43.4	24.8								
55.							21.4					369.1			
60.		354.4		348.9			19.5								
65.		337.8					16.5					366.4	106.5	67.0	20.7
70.		350.5		333.6											
75.		277.1													
80.		324.2		326.4											
85.		376.5													
90.				298.1											
95.															

表 I

長さの増加 例		多孔度 ( 5 0 cc の空気を通過させる秒数 )														
( % )	係	1	2	3	4	5	6	7	7a	7b	7c	8	8a	8b	8c	
100.		406.7	10.000	311.2												
110.		465.9														
120.		416.8														
130.		493.7		317.4												
140.		443.1														
150.																
160.		620.9														

\* ASTM D - 726 - 58 によつて測定しうる空気多孔度なし

表 II

	$\text{g H}_2\text{O}/\text{m}^2/24\text{時}$	水蒸気透過率 (%)	長さの増加 (傾方向)(%)	長さの増加 (傾方向)(%)
膜ロジヤ- $\text{H}_2\text{O}$	1451.0	100.0	—	—
例 1	—	0.0	0.	—
例 2	842	58.0	100.	—
例 5	896.3	62.0	50.	—
例 6	1023.0	70.5	65.	—
例 8c	856.1	59.0	65.	30.
例 11	1102.8	76.0	50.	50.
例 11a	1131.8	78.0	50.	50.
「セルガード」2400	972.1	67.0	—	—
「セルガード」2500	1117.3	77.0	—	—

「セルガード」は、セラニニー社の多孔質フィルムの子集商標

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の方法を用いて本発明の微孔質フィルムを製造するのに用いる裁縫を示す線図であり、第2図は、機械方向に50%延伸した本発明のポリプロピレン微孔質シートの内部構造を示す倍率1000倍の顕微鏡写真であり、第3図及び第4図は、更に詳しく示すために、第2図と同じものをそれぞれ5,000倍及び10,000倍の倍率に拡大した顕微鏡写真であり、第5図は、第2図と同じものを左半分に5,000倍の倍率で示し、左半分の一部(左半分の内部に小さな長方形で囲んだ部分)を25,000倍の倍率にして右半分に示した顕微鏡写真であつて、シート材料中の粒子間のフィブリルを更に詳しく示すものであり、そして第6図は、本発明によるポリエチレンの二軸延伸微孔質シート材料の表面を5,000倍の倍率で撮影した顕微鏡写真である。

第1図中、10…押出し機、12…ホッパー、18…静的ミキサー、19…スロットダイ、21…液体冷却浴、21…機械方向延伸機、22…傾

方向延伸機、23…巻取りローラー。

代理人 浅 村 皓

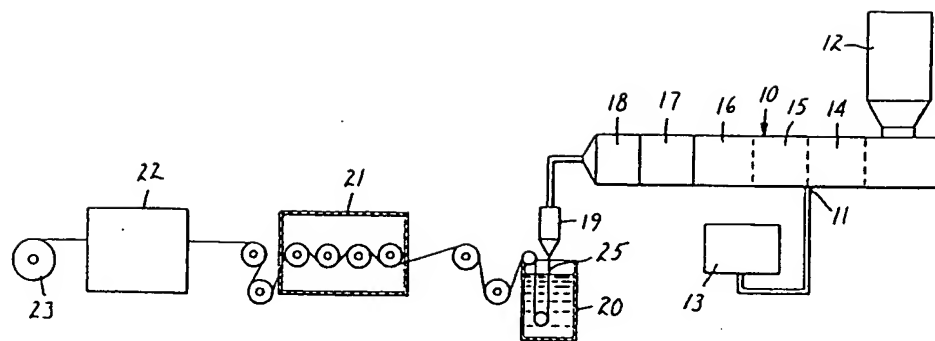


FIG.1

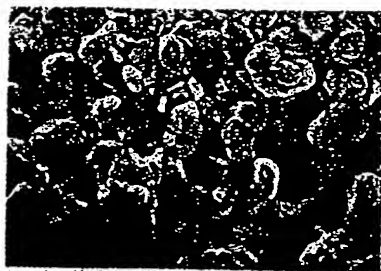


FIG. 2

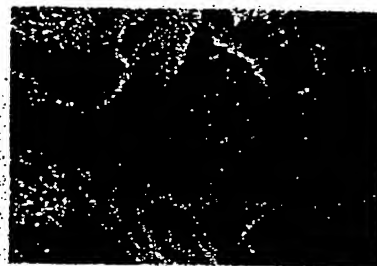


FIG. 4



FIG. 3



FIG. 5

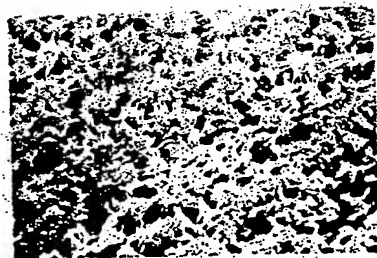


FIG. 6